

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11310791 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 11 . 99**

(51) Int. Cl

C11D 1/72
C11D 1/66
C11D 1/722
C11D 1/74
C11D 11/02
C11D 17/06

(21) Application number: **10119232**

(22) Date of filing: **28 . 04 . 98**

(71) Applicant: **LION CORP**

(72) Inventor: **HORIE HIROMICHI**
MASUI HIROYUKI
TAKAHASHI TOMONORI

(54) **PRODUCTION OF GRANULAR NONIONIC
DETERGENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a granular nonionic detergent compsn. whereby the physical properties of granules can be stabilized in the early stage while preventing detergent granules from attaching to an apparatus in the step of granulation.

SOLUTION: Spray-dried particles, a nonionic surfactant,

a clay mineral, and an oil-absorbing carrier are mixed, kneaded, extruded, and subjected to crushing granulation. The spray-dried particles contain 0.1-5 wt. % nonionic surfactant and a detergent builder, and when an anionic surfactant is present in the spray-dried particles, the wt. ratio of the anionic surfactant to the nonionic surfactant in the spray-dried particles is lower than 1.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310791

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 1 D 1/72
1/66
1/722
1/74
11/02

C 1 1 D 1/72
1/66
1/722
1/74
11/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-119232

(22) 出願日

平成10年(1998)4月28日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 堀江 弘道

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 増井 宏之

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 高橋 友則

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外8名)

(54) 【発明の名称】 粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 造粒時における洗剤粒子の装置への付着を防止しつつ、早期に造粒物の物性を安定化できる、粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体を混練押出後破碎造粒する。噴霧乾燥粒子は、0.1～5重量%のノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーとを含有し、該噴霧乾燥粒子にアニオン界面活性剤が存在する場合には、該噴霧乾燥粒子におけるアニオン界面活性剤／ノニオン界面活性剤の重量比が1未満である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体を混練押出後破碎造粒する粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法であって、前記噴霧乾燥粒子が、0.1～5重量%のノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーとを含有し、該噴霧乾燥粒子にアニオン界面活性剤が存在する場合には、該噴霧乾燥粒子におけるアニオン界面活性剤／ノニオン界面活性剤の重量比が1未満であることを特徴とする粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、造粒時における洗剤粒子の装置への付着を防止しつつ、早期に造粒物の物性を安定化できる、粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】ノニオン界面活性剤は、一般に低泡性であり、洗浄力が水の硬度の影響を受けにくく、特に泥汚れや、低温での汚れ分散性にも優れている。更に、生分解性が良好で環境負荷が低く、低毒性で安全性にも問題がないなど、優れた界面活性剤である。そのため、ノニオン界面活性剤を含有する粒状ノニオン洗剤組成物が各種提案されている。一方、ノニオン界面活性剤は、一般に常温で液状であり、ノニオン粒状洗剤製品から洗剤容器へのノニオン界面活性剤のしみ出しが問題となっている。そのため、ノニオン界面活性剤のしみ出しを防止するために、ノニオン界面活性剤に、粘土鉱物及び吸油性担体を併用する技術及びその好適な製造方法について提案されている（特開平9-87691号公報）。この特開平9-87691号公報で提案されている製造方法は、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体を混練押出した後破碎造粒するものである。

【0003】しかしながら、上記公開公報に開示されている技術は、高温高湿下での洗剤粒子の流動性及び溶解性に優れた粒状ノニオン洗剤組成物を製造するのに有用ではあるが、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体を単に混練押出後破碎造粒するだけでは、造粒工程において、粒径や嵩密度等の造粒物の物性にバラツキが生じる問題がある。このようなバラツキが生じると、そのバラツキを少なくし、均一な洗剤粒子を製造するために、長時間破碎造粒する必要がある。ところで、噴霧乾燥粒子中に、ノニオン界面活性剤及びビルダーを配合し、圧密化及び破碎造粒する粒状洗剤組成物の製造方法が提案されている（特公平6-72237号公報）。しかしながら、この技術では、噴霧乾燥粒子中にノニオン界面活性剤とともに、ノニオン界面活性剤の量よりも多量にアニオン界面活性剤が配合されている。このため、この技術では、乾燥工程で洗剤粒子が装置に付着し易いという問題がある。同様に、特開平1-311200号公報に開示されている技術でも、噴霧乾燥粒子に使用されているアニオ

ン界面活性剤の量が、ノニオン界面活性剤の量に比べて多量に使用されているため、装置付着の問題が生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、造粒時における洗剤粒子の装置への付着を防止しつつ、早期に造粒物の物性を安定化できる、粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この課題を達成するために鋭意検討した結果、噴霧乾燥粒子中におけるノニオン界面活性剤を特定の量で配合し、かつアニオン界面活性剤が含まれている場合には、アニオン界面活性剤／ノニオン界面活性剤の重量比を1未満とすることにより、混練押出後破碎造粒する場合に、装置への付着を効果的に防止しつつ、早期に造粒物の物性を安定化できることを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体を混練押出後破碎造粒する粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法であって、前記噴霧乾燥粒子が、0.1～5重量%のノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーとを含有し、該噴霧乾燥粒子にアニオン界面活性剤が存在する場合には、該噴霧乾燥粒子におけるアニオン界面活性剤／ノニオン界面活性剤の重量比が1未満であることを特徴とする粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、更に詳細に説明する。本発明で使用するノニオン界面活性剤としては、各種のノニオン界面活性剤を使用することができる。好ましいノニオン界面活性剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) 炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪族アルコールに炭素数2～4のアルキレンオキシドを平均3～30モル、好ましくは7～20モル付加したポリオキシアルキレンアルキル（又はアルケニル）エーテル。この中でも、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル（又はアルケニル）エーテルが好適である。

(2) ポリオキシエチレンアルキル（又はアルケニル）フェニルエーテル。

(3) 長鎖脂肪酸アルキルエステルのエステル結合間にアルキレンオキシドが付加した以下の式で示される脂肪酸アルキルエステルアルコキシレート。

【0007】 $R^1CO(OA)_nOR^2$

(R^1CO は、炭素数6～22、好ましくは8～18の脂肪酸残基を表わす。OAは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の炭素数2～4、好ましくは2～3のアルキレンオキシドの付加単位を表わす。nは、アルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、一般に3～30、好ましくは7～20の数である。 R^2 は、炭素数1

～3の置換基を有してもよい、低級アルキル基を表す。)

- (4) ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル。
- (5) ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル。
- (6) ポリオキシエチレン脂肪酸エステル。
- (7) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油。
- (8) グリセリン脂肪酸エステル。

【0008】上記のノニオン界面活性剤の中でも、融点が40℃以下でHLBが9～16のポリオキシエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキシドが付加した脂肪酸メチルエステルエトキシレートが特に好適に用いられる。また、これらのノニオン界面活性剤は混合物として使用してもよい。ノニオン界面活性剤は、噴霧乾燥粒子中には、その重量の0.1～5重量%、好ましくは、0.3～4重量%、特に好ましくは、0.5～3重量%の量で使用する事が適当である。噴霧乾燥粒子中のノニオン界面活性剤の量が、0.1重量%未満では、造粒物の物性を早期に安定化させることが難しい。一方、この量が、5重量%を越えると、乾燥工程において洗剤粒子が装置壁面に付着し易く、一方、乾燥中にノニオン界面活性剤がガスとして排出され易くなるので好ましくない。

【0009】得られた粒状ノニオン洗剤組成物におけるノニオン界面活性剤の量は、例えば、15～50重量%、好ましくは15～40重量%、特に好ましくは15～35重量%で含有されることが適当である。この量が15重量%未満では、得られる洗剤粒子中のノニオン界面活性剤濃度が低いばかりか低嵩密度となるため、洗剤の使用量を多くしないと良好な洗浄効果が得られず、近年のコンパクト化と相反する結果となり好ましくない。また、省資源の点でも好ましくない。一方、50重量%を超えると、しみ出し抑制が難しくなるので好ましくない。本発明で使用する洗浄ビルダーとしては、洗剤の分野において使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のビルダーを使用することができる。このようなビルダーとしては、例えば、アルミノ珪酸塩や、トリポリリン酸塩、クエン酸塩、EDTA、ポリカルボキシレート等のキレートビルダーや、アルカリ金属炭酸塩や、アルカリ金属珪酸塩等のアルカリビルダー等を使用することができる。

【0010】噴霧乾燥粒子における洗浄ビルダーの量は、例えば、85～99重量%、好ましくは、90～95重量%であることが適当である。洗浄ビルダーの量が、85重量%未満であると、乾燥粒子の流動性が悪くなり易く、好ましくない。一方、この量が、99重量%を越えると、乾燥粒子の強度が低下し易くなり、やはり好ましくない。洗浄ビルダーは、別途、混練押出後破碎造粒工程又はその後の工程でも任意に更に添加してもよい。噴霧乾燥粒子は、従来より公知の方法により、例えば、洗浄ビルダーとノニオン界面活性剤を配合したスラ

リーを、向流式噴霧乾燥機により乾燥することにより、容易に製造することができる。

【0011】任意に配合し得るアニオン界面活性剤としては、洗剤の分野で使用されているものであれば、特に限定されることなく、各種のアニオン界面活性剤を使用することができる。このようなアニオン界面活性剤としては、具体的には、例えば、炭素数8～16のアルキル基を有する直鎖又は分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10～20のアルキル硫酸(AS)塩又はアルケニル硫酸塩、炭素数10～20の α -オレフィンスルホン酸(AOS)塩、炭素数10～20のアルカンスルホン酸、炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基若しくはアルケニル基を有し、平均0.5～8モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はエチレンオキシド/プロピレンオキシド=0.1/9.9～9.9/0.1の比で付加したアルキルエーテル硫酸(AES)塩、又はアルケニルエーテル硫酸塩、炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均0.5～8モルのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はエチレンオキシド/プロピレンオキシド=0.1/9.9～9.9/0.1の比で付加したアルキルエーテルカルボン酸塩又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、炭素数10～20のアルキルグリセリルエーテルスルホン酸のようなアルキル多価アルコールエーテル硫酸塩、炭素数10～20の高級脂肪酸塩、炭素数8～20の飽和又は不飽和 α -スルホ脂肪酸(α -SF)塩又はそのメチル、エチルもしくはプロピルエステル等のアニオン界面活性剤、若しくはそれらの混合物を使用することができる。特に好ましいアニオン界面活性剤としては、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)や、AOS、 α -SF、AESのアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)、高級脂肪酸のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム又はカリウム塩等)などを挙げることができる。

【0012】アニオン界面活性剤は、噴霧乾燥粒子に配合されてもよいし、混練押出後破碎造粒工程において配合してもよい。その場合に、噴霧乾燥粒子に配合されるアニオン界面活性剤と、その後に配合されるアニオン界面活性剤とは同一のもので、異なるものでもよい。ノニオン界面活性剤は、噴霧乾燥粒子に配合するとともに、噴霧乾燥粒子とともに、混練押出後破碎造粒工程において配合される。この場合、噴霧乾燥粒子に使用されるノニオン界面活性剤と、その後に添加されるノニオン界面活性剤とは異なるものでもよく、同一のものでもよい。噴霧乾燥粒子におけるアニオン界面活性剤が存在する場合には、アニオン界面活性剤の量は、例えば、0.08～4重量%、好ましくは、0.2～2.5重量%が適当である。

【0013】本発明においては、噴霧乾燥粒子におけるアニオン界面活性剤／ノニオン界面活性剤の重量比を特定の範囲に設定することが必要である。本発明では、この比を1未満、好ましくは、0.8未満、特に好ましくは、0.7未満に設定することによって、ノニオン界面活性剤の量を限定することと相まって、造粒機への付着の防止を図りながら、造粒物の物性の早期安定化を達成している。本発明において、噴霧乾燥粒子は、噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体の合計量に基づいて、通常、30～70重量%、好ましくは、35～65重量%、更に好ましくは、40～60重量%の量であることが適当である。噴霧乾燥粒子の量が、30重量%未満では、造粒物の物性を早期に安定化させることが難しい。一方、この量が、70重量%を越えると、造粒機入り口付近で粒子が付着し、入り口を閉塞し易い。

【0014】本発明で使用する粘土鉱物としては、特に、スメクタイト群に属し、その結晶構造がジオクタヘドラル型3層構造又はトリオクタヘドラル型3層構造をとるものが好ましく使用することができる。このような粘土鉱物は、劈開性を有し、層状構造をしている。この粘土鉱物は、以下で説明する吸油性担体に比べて、吸油量が小さい。また、粘土鉱物は、ノニオン界面活性剤を結晶層間に水素結合による化学吸着を形成し、粘土鉱物の内部に保持する性質を有する。なお、粘土鉱物は、内部にノニオン界面活性剤を保持するに従って、膨潤する性質を有する。本発明で好ましく使用できる粘土鉱物は、好ましくは、吸油量が80ml/100g未満、更に好ましくは30～70ml/100g、一方、嵩密度は、好ましくは、0.1g/cc以上、特に好ましくは、0.2～1.5g/ccである。

【0015】このような粘土鉱物の具体例には、例えば、ジオクタヘドラル型3層構造をとる粘土鉱物として、モンモリロナイト（吸油量：50ml/100g、嵩密度：0.3g/cc）、ノントロナイト（吸油量：40ml/100g、嵩密度：0.5g/cc）、バイデライト（吸油量：62ml/100g、嵩密度：0.55g/cc）、パイロフィライト

（吸油量：70ml/100g、嵩密度：0.63g/cc）などが挙げられ、一方、トリオクタヘドラル型3層構造をとる粘土鉱物として、サボナイト（吸油量：73ml/100g、嵩密度：0.15g/cc）、ヘクトライト（吸油量：72ml/100g、嵩密度：0.7g/cc）、スチーブンサイト（吸油量：30ml/100g、嵩密度：1.2g/cc）、タルク（吸油量：70ml/100g、嵩密度：0.1g/cc）などが挙げられる。これらの粘土鉱物は、一般に天然に産出されたものの、人工的に水熱合成されたもの両方があるが特に限定されない。このような粘土鉱物は、X線分析で10～20Åに検出される粘土の層の拡がりに由来するピークと4～5Åに検出される粘土の3層構造に由来するピークが発達したものであれば、特に制限なく使用すること

ができる。また、粘土鉱物は、特に天然物の場合、クォーツ、クリストバライト、カルサイト、オパール長石などの不純物を多く含有することがあり、これら不純物が多いものは本発明には適さず、純度として少なくとも60%、更に好ましくは70%以上、最良のものとしては100%のものを使用する。特に好ましく使用することのできる粘土鉱物としては、Na型モンモリロナイト、Ca型モンモリロナイト、活性化ベントナイト（Na/Ca型モンモリロナイト）、Na型ヘクトライト、Ca型ヘクトライトである。

【0016】粘土鉱物は、粒状ノニオン洗剤組成物中に、好ましくは0.1～30重量%、更に好ましくは1～20重量%、特に好ましくは3～10重量%で含有される。この量が0.1重量%未満では、得られる洗剤粒子の高温高湿下での流動性が大きく低下する傾向にある。一方、30重量%を超えると、得られる洗剤粒子が疎水的になり過ぎるため、洗剤の溶解性が悪化し易いため、好ましくない。本発明で使用する吸油性担体は、高温高湿下でのノニオンのしみ出しと洗剤粒子の固化を抑制する一方、洗剤使用時の洗剤の溶解性を向上させるために添加するものである。吸油性担体は、ノニオン界面活性剤を吸着・保持するのに十分な多孔性微粉体であり、ノニオン界面活性剤を物理的に吸着し、一方、これにより膨潤するものではない。本発明で使用する吸油性担体の吸油量は、上記粘土鉱物のものよりも大きい。好ましい吸油性担体としては、JIS-K6220試験方法で表される吸油量が80ml/100g以上、好ましくは150～600ml/100gの吸油性であり、かつ嵩密度が0.1g/cc未満、好ましくは0.001～0.08g/ccである物質が好適に用いられる。このような吸油性担体としては、例えば、非晶質珪酸（吸油量：250ml/100g、嵩密度：0.06g/cc）（トクソー製トクシール、日本アエロジル製アエロジル、日本シリカ製ニップシール）、非晶質珪酸カルシウム（吸油量：450ml/100g、嵩密度：0.03g/cc）（トクソー製フローライト、コフランケミカル製チクソレックス）、非晶質アルミノ珪酸塩（吸油量：150ml/100g、嵩密度：0.08g/cc）、珪酸マグネシウム（吸油量：180ml/100g、嵩密度：0.08g/cc）、炭酸マグネシウム（吸油量：150ml/100g、嵩密度：0.08g/cc）、炭酸カルシウム（吸油量：110ml/100g、嵩密度：0.09g/cc）、スピネル（吸油量：600ml/100g、嵩密度：0.008g/cc）、コーディエライト（吸油量：600ml/100g、嵩密度：0.008g/cc）、ムライト（吸油量：560ml/100g、嵩密度：0.009g/cc）、澱粉分解物（吸油量：200ml/100g、嵩密度：0.06g/cc）（松谷化学製パインフロー）等が挙げられる。また、これらの吸油性担体は混合物として使用してもよい。

【0017】吸油性担体は、粒状ノニオン洗剤組成物中に、好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.5

～15重量%、特に好ましくは1～10重量%で含有される。この量が0.1重量%未満では、得られる洗剤粒子の高温高湿下での固化性が著しく悪化し易く好ましくない。一方、30重量%を超えると得られる洗剤粒子の微粉量が増加し粉だちが発生し易い。本発明の粒状ノニオン洗剤組成物中には、通常洗剤原料に配合されている以下のような成分を配合することができる。

(1) 無機質洗浄ビルダーとして、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、結晶性ゼオライト、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等。

(2) 有機質洗浄ビルダーとして、クエン酸塩、コハク酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸-マレイン酸共重合体、EDTA等。

(3) 蛍光剤として、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体、ビス(スルホスチル)ビフェニル塩〔チノパールCBS〕等。

(4) 酵素として、リパーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ等。

(5) 漂白剤として、過炭酸塩、過硼酸塩等。

(6) 帯電防止剤として、ジアルキル型4級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤等。

(7) 表面改質剤として、微粉炭酸カルシウム、微粉ゼオライト、ポリエチレングリコール等。

(8) アニオン界面活性剤として、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸石鹸等。

(9) 再汚染防止剤として、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体等。

(10) 増量剤として、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム等。

(11) 還元剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等。

【0018】次に、本発明の粒状ノニオン洗剤組成物の製造方法について説明する。本発明の粒状ノニオン洗剤組成物は、混練押出し機、好ましくは、密閉式の圧密化処理装置、更に好ましくは横型連続式のニーダーに、噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物、及び吸油性担体、並びに必要に応じて他の任意成分を導入し、ニーダー内で剪断力を付与しながら混合して造粒物(固体洗剤)を形成し、次いで破碎造粒機、好ましくは、カッターミルによって破碎造粒し、圧密化処理を行って製造される。この場合、ニーダーの他に、一軸又は二軸スクリュウ押出し機などを用いて行うこともできる。本発明で使用する混練押出し機として、具体的には、株式会社栗本鐵工所製のKRCニーダーなどが挙げられる。本発明で使用する破碎造粒機としては、例えば、フィッツミル(ホソカワミクロン製のDKASO 6型)を使用することができる。破碎造粒の際には、粉碎助剤として、例えば、

結晶質アルミノケイ酸ナトリウムを添加してもよい。混練押出し機は、一般に30～60℃、好ましくは35～55℃、更に好ましくは40～50℃である。温度が30℃よりも低い場合には、混練押出し機への負荷が過大となり易く、好ましくない。一方、温度が60℃よりも高くなると、逆に、混練物が粉碎機に付着し易くなり、好ましくない。処理時間は、通常、0.2～2分間、好ましくは0.5～1分間である。また、破碎造粒処理は、一般に5～30℃、好ましくは10～25℃、更に好ましくは10～20℃である。温度が5℃よりも低い場合には、結露が発生し易くなり易く、好ましくない。一方、温度が30℃よりも高くなると、逆に、粉碎機への付着が生じ易くなり、好ましくない。処理時間は、通常、1～30秒間、好ましくは3～30秒間である。

【0019】このような混練押出後破碎造粒により、本発明では嵩密度が0.3～1.2g/ml、好ましくは0.5～1g/mlの圧密化物を得ることができる。更に、このようにして製造された洗剤粒子に対して、例えば、転動ドラム中でコーティング剤を添加してコーティング処理してもよい。これにより、流動特性を改良することができる。コーティング剤としては、JIS200メッシュをふるい通過分が50%以上の無機質粉末が好適であり、素材的には例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩や、非晶質シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、ゼオライト等のアルミノケイ酸塩等を使用することができる。コーティング剤は、本発明の粒状ノニオン洗剤組成物中に、一般に0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%の量で使用される。

【0020】更に、このように製造された洗剤粒子には、酵素、香料などを後添加することもできる。得られた本発明の粒状ノニオン洗剤組成物は、一般に平均粒径300～3000 μ m、好ましくは350～2000 μ m、特に好ましくは400～1000 μ mで得られる。

【0021】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例により更に詳細に説明する。実施例及び比較例においては、以下の試験方法により各試料を評価した。

〔製造法A〕ノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーを含むスラリー(水分50%)を調製後、これを向流式乾燥塔内に噴霧し、250℃の熱風により乾燥することにより、ノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーとを含有する噴霧乾燥粒子を形成した。この噴霧乾燥粒子を、ノニオン界面活性剤、粘土鉱物及び吸油性担体とともに、連続ニーダー(栗本鐵工所(株)製KRC-4型)に投入し、混練押出して固形洗剤を形成した後、該固形洗剤を破碎造粒機(ホソカワミクロン(株)製フィッツミルDKASO 6型直列に3台接続)に投入し、ゼオライト微粉末の共存下で連続破碎造粒した。最後に、ドラム式混合機で他の成分を混合し、粒状洗剤組成物を得た。

〔製造法B〕(参考)

ノニオン界面活性剤含まない噴霧乾燥粒子を用いる以外、製造法Aと同様にして粒状洗剤組成物を得た。

〔使用原料〕

ノニオン界面活性剤

$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$ (新日本理科 (株))

製コノール20Pにエチレンオキシドを平均6モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル)

洗浄ビルダー

(1) 洗浄ビルダーA

A型ゼオライト (日本化学工業 (株) 製50%スラリー)

(2) 洗浄ビルダーB

炭酸ナトリウム (旭硝子 (株) 製粒灰)

(3) 洗浄ビルダーC

* アクリル酸とマレイン酸とのコポリマー (BASF社製ソカランCP5) (分子量: 70000)

粘土鉱物

Caベントナイト (SUD-CHEMIE社製LAUNDROSIL) (吸油量: 60ml/100g、嵩密度: 0.3g/cc)

吸油性担体

非晶質シリカ ((株) トクヤマ製トクシールN) (吸油量: 260ml/100g、嵩密度: 0.08g/cc)

アニオン界面活性剤

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0022】

【表1】

*
表1

| | 実施例 | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 製造方法 | A | A | A | A | A |
| 噴霧乾燥粒子 | | | | | |
| ノニオン界面活性剤 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 2.2 | 1.7 |
| (噴霧乾燥粒子に対する重量%) | (1.0) | (0.4) | (0.2) | (4.4) | (3.4) |
| アニオン界面活性剤 | | | | 1.3 | |
| 洗浄ビルダー | | | | | |
| A | 22.3 | 22.6 | 22.7 | 19.3 | 21.1 |
| B | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| C | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| CBS | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水分 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ノニオン界面活性剤 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 粘土鉱物 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 吸油性担体 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 添加水 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| CZ (破碎造粒用) | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| CZ (後混合用) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 酵素 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 評価項目 | | | | | |
| 粒子径の変動係数* | 2 | 3 | 5 | 1 | 1.5 |
| 安息角の変動係数* | 2.5 | 3.5 | 4.8 | 1 | 1.9 |
| 嵩密度の変動係数* | 1.1 | 1.4 | 1.9 | 0.9 | 1.0 |
| 噴霧乾燥塔排ガス (目視) | なし | なし | なし | 少ない | 僅か |
| 造粒機閉塞 | なし | なし | なし | なし | なし |
| | ほとんど | ほとんど | ほとんど | ほとんど | ほとんど |
| 乾燥塔内の付着 | なし | なし | なし | なし | なし |

注) *造粒を開始して2分後の物性を30秒間隔で5回評価したときの、物性値のばらつきを表す指標。

【0023】

測定値5点の標準偏差/平均値×100 (%)

ここで、粒子径は、多段ふるいによるロジンラムレー線図による重量メジアン粒子径により測定した。安息角

は、JIS Z2502 (排出法) に基づき、室温下で測定した。嵩密度は、JIS Z2504に準じて、嵩密度を測定した。噴霧乾燥塔排ガスは、目視による観察による。乾燥塔内の付着は、目視による観察による。

【0024】

【表2】

| | 表1 (続き) | | 比較例 | | |
|-----------------|---------|-------|------|------|------|
| | 実施例 | | | | |
| | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| 製造方法 | A | A | B | A | A |
| 噴霧乾燥粒子 | | | | | |
| ノニオン界面活性剤 | 0.65 | 0.35 | — | 3 | 1 |
| (噴霧乾燥粒子に対する重量%) | (1) | (1) | | (6) | (2) |
| アニオン界面活性剤 | | | | | 1.2 |
| 洗浄ビルダー | | | | | |
| A | 2.9 | 15.61 | 22.8 | 19.8 | 20.6 |
| B | 2.6 | 1.4 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| C | 5.2 | 2.8 | 4 | 4 | 4 |
| CBS | 0.25 | 0.14 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水分 | 3.9 | 2.1 | 3 | 3 | 3 |
| ノニオン界面活性剤 | 2.0 | 3.0 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 粘土鉱物 | 3 | 1.0 | 8 | 8 | 8 |
| 吸油性担体 | | 1.0 | 4 | 4 | 4 |
| 添加水 | 2 | 5 | 3 | 3 | 3 |
| CZ (破碎造粒用) | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| CZ (後混合用) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 酵素 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 評価項目 | | | | | |
| 粒子径の変動係数* | 2.1 | 4.8 | 1.2 | 1 | 1 |
| 安息角の変動係数* | 2.3 | 5 | 1.3 | 1 | 1 |
| 嵩密度の変動係数* | 1.2 | 1.8 | 5.5 | 0.9 | 0.9 |
| 噴霧乾燥塔排ガス (目視) | なし | なし | なし | 多い | なし |
| 造粒機閉塞 | ややあり | なし | なし | なし | なし |
| | ほとんど | ほとんど | ほとんど | | |
| 乾燥塔内の付着 | なし | なし | なし | 多い | 多い |

上記表1で使用した任意成分の内容は、以下の通りである。

CBS：蛍光剤（チバスペシヤリティケミカルズ社製CBS-X）

酵素：リパーゼ／プロテアーゼ／セルラーゼ＝1／1／1の混合物（ノボ社製）

LS：層状ケイ酸ナトリウム（ヘキスト社製SKS-6）

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、所定量のノニオン界面活性剤と洗浄ビルダーとを含有する噴霧乾燥粒子、ノニ*

* オン界面活性剤、粘土鉱物、及び吸油性担体を配合することにより、造粒時における洗剤粒子の装置への付着を防止しつつ、早期に造粒物の物性を安定化できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C11D 17/06

識別記号

FI

C11D 17/06